

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/059074 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/16 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033892

(22) 国際出願日: 2018年9月12日(12.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-179588 2017年9月19日(19.09.2017) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(**JSR CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 芹澤 龍一 (**SERIZAWA Ryuichi**);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 希美(**SATOU Nozomi**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 大坪 裕介(**OOTSUBO Yuusuke**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 田路 智也(**TAJI Tomoya**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 瀬古 智昭(**SEKO Tomoaki**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 聡汰(**NISHIMURA Souta**);

(74) 代理人: 天野 一規 (**AMANO Kazunori**);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** RESIST PATTERN FORMING METHOD AND SUBSTRATE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法及び基板の処理方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a resist pattern forming method and a substrate treatment method which have high sensitivity and excellent resolution. This resist pattern forming method comprises: a step in which, with respect to a substrate containing a metal element in at least one surface layer thereof, on a surface containing the metal element, one or more treatments from among exposure to ultraviolet light, exposure to plasma, contact with water, contact with alkali, contact with acid, contact with hydrogen peroxide, and contact with ozone, are performed; a step in which, a resist composition is coated on the surface that has been treated in the treatment step; a step in which the resist film formed in the coating step is exposed to extreme ultraviolet rays or electron beams; and a step in which the exposed resist film is developed.

(57) 要約: 高い感度で解像性に優れるレジストパターン形成方法及び基板の処理方法の提供を目的とする。本発明は、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程と、上記処理工程により処理された表面にレジスト組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線又は電子線で露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるレジストパターン形成方法である。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：レジストパターン形成方法及び基板の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジストパターン形成方法及び基板の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子等のパターン形成には、基板上に積層されたレジスト膜を露光及び現像し、得られたレジストパターンをマスクとして基板をエッチングするレジストプロセスが用いられている（特開２００４－３１００１９号公報及び国際公開第２０１２／０３９３３７号参照）。近年、半導体デバイスの高集積化が進んでおり、使用する露光光はKrFエキシマレーザー光（２４８nm）及びArFエキシマレーザー光（１９３nm）から、極端紫外線（１３．５nm、EUV）、電子線（EB）へと短波長化される傾向にある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００４－３１００１９号公報

特許文献２：国際公開第２０１２／０３９３３７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] レジスト膜をEUVで露光するEUVリソグラフィーにおいては、高い感度で解像性に優れるレジストパターンを形成することが難しいという不都合がある。

[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、高い感度で解像性に優れるレジストパターン形成方法及び基板の処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、

プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程と、上記処理工程により処理された表面にレジスト組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線又は電子線で露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるレジストパターン形成方法である。

[0007] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、極端紫外線又は電子線の露光によりレジストパターンを形成するために用いられ、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板を処理する方法であって、上記基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程を備えることを特徴とする基板の処理方法である。

発明の効果

[0008] 本発明のレジストパターン形成方法及び基板の処理方法によれば、高い感度で解像性に優れるレジストパターンを得ることができる。従って、これらは、極端紫外線又は電子線リソグラフィーに好適に使用することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明のレジストパターン形成方法及び基板の処理方法の実施形態について説明する。

[0010] <レジストパターン形成方法>

当該レジストパターン形成方法は、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう）と、上記基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程（以下、「処理工程」ともいう）と、上

記処理工程により処理された表面にレジスト組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線又は電子線で露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）とを備える。さらに、当該レジストパターン形成方法は、上記現像工程により形成されたレジストパターンをマスクとして上記基板をエッチングする工程（以下、「エッチング工程」ともいう）を備えてもよい。

[0011] 当該レジストパターン形成方法は、上記各工程を備えることで、高い感度で解像性に優れるレジストパターンを形成することができる。当該レジストパターン形成方法が上記構成を備えることで上記効果を奏する理由としては必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、表面に金属元素を含有する基板を用いると、極端紫外線又は電子線リソグラフィーにおいて、照射された極端紫外線又は電子線が基板表面の金属元素に吸収され、二次電子等が発生し、この二次電子がレジスト膜における感度に寄与していると考えられる。当該レジストパターン形成方法によれば、処理工程における暴露及び／又は接触を行うことにより、基板表面の金属原子における電子状態、配位状態等が変化し、それにより二次電子の発生の度合いが高くなり、極端紫外線又は電子線露光によるレジスト膜における感度が向上し、高い感度で解像性に優れるレジストパターンを形成することができると考えられる。以下、各工程について説明する。

[0012] [準備工程]

本工程では、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板（以下、「基板（P）」ともいう）を準備する。「表層」とは、基板の表面から5 nmの深さまでの領域を意味する。

[0013] 基板（P）としては、例えば、金属含有基板、少なくとも一方の面側に金属元素（a）を含有する層（以下、「金属含有層（T）」ともいう）を有する基板等が挙げられる。この基板としては配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板を用いてもよい。

- [0014] 上記金属含有基板としては、例えばチタン含有基板、酸化チタン含有基板、窒化チタン含有基板等のTi含有基板、酸化ジルコニウム含有基板、窒化ジルコニウム含有基板等のZr含有基板、酸化ハフニウム含有基板等のHf含有基板、酸化亜鉛基板等のZn含有基板、酸化アルミニウム含有基板、酸窒化アルミニウム含有基板等のAl含有基板などが挙げられる。
- [0015] 金属含有層（T）は、金属含有組成物（以下、「金属含有組成物（X）」ともいう）の塗工、化学気相蒸着（CVD）法、物理蒸着（PVD）法、原子層蒸着（ALD）法等により形成することができる。
- [0016] 上記金属含有組成物（X）を塗工する方法としては、例えば回転塗工法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。上記金属含有組成物（X）の塗工により形成された塗工膜を加熱処理してもよい。加熱処理の温度の下限としては、90℃が好ましく、150℃がより好ましい。上記温度の上限としては、550℃が好ましく、300℃がより好ましい。形成される金属含有層（T）の平均厚みの下限としては、1nmが好ましく、3nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、50nmが好ましく、30nmがより好ましい。
- [0017] 上記CVD法としては、例えばプラズマ援用CVD法、低圧CVD法等が挙げられる。PVD法としては、例えばスパッタリング法、蒸発法等が挙げられる。CVD法、PVD法、ALD法等により形成される金属含有層（T）としては、例えば酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、酸化アルミニウム膜、酸窒化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜等が挙げられる。
- [0018] 上記金属含有層（T）を有する基板の基材としては、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜を有する基材、樹脂基材等が挙げられる。例えば、上記金属含有層（T）を有する基板としては、AMAT社の「ブラックダイヤモンド」、ダウケミカル社の「シルク」、JSR（株）の「LKD5109」等により形成される低誘電体絶縁膜で被覆したシリコンウェハ等を使用することができる。

[0019] 基板（P）の表層が含有する金属元素（以下、「金属元素（a）」ともいう）としては、例えば周期表第3族～第15族の第3周期～第7周期に属する金属元素等が挙げられる。なお、金属元素（a）には、ホウ素、ケイ素、ヒ素等の半金属元素は含まれない。

[0020] 第3族の金属元素（a）としては、例えばスカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム等が、

第4族の金属元素（a）としては、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム等が、

第5族の金属元素（a）としては、例えばバナジウム、ニオブ、タンタル等が、

第6族の金属元素（a）としては、例えばクロム、モリブデン、タングステン等が、

第7族の金属元素（a）としては、マンガン、レニウム等が、

第8族の金属元素（a）としては、鉄、ルテニウム、オスミウム等が、

第9族の金属元素（a）としては、コバルト、ロジウム、イリジウム等が、

、

第10族の金属元素（a）としては、ニッケル、パラジウム、白金等が、

第11族の金属元素（a）としては、銅、銀、金等が、

第12族の金属元素（a）としては、亜鉛、カドミウム、水銀等が、

第13族の金属元素（a）としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が、

第14族の金属元素（a）としては、ゲルマニウム、スズ、鉛等が、

第15族の金属元素（a）としては、アンチモン、ビスマス等が挙げられる。

[0021] 金属元素（a）としては、第3族～第15族の第4周期～第7周期に属する金属元素が好ましく、第4族～第6族の第4周期～第7周期に属する金属元素がより好ましく、第4族に属する金属元素がさらに好ましく、チタン又はジルコニウムが特に好ましい。

[0022] (金属含有組成物)

金属含有組成物 (X) としては、例えば金属－酸素共有結合を有する化合物 (以下、「[A] 化合物」ともいう) と溶媒 (以下、「[B] 溶媒」ともいう) とを含有する組成物等が挙げられる。

[0023] [A] 化合物は金属元素 (a) 及び酸素以外のその他の元素を含んでもよい。その他の元素としては、例えばホウ素、ケイ素等の半金属元素、炭素、水素、窒素、リン、硫黄、ハロゲン等の非金属元素などが挙げられる。これらの中で、炭素及び／又は水素が好ましい。

[0024] [A] 化合物における金属元素 (a) の原子の含有率の下限としては、10質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましい。上記含有率の上限としては、50質量%が好ましい。金属元素 (a) の原子の含有率は、示差熱天秤 (TG/DTA) を用いる測定により求めることができる。

[0025] [A] 化合物としては、例えば金属－酸素－金属の結合を有する多核錯体等が挙げられる。「多核錯体」とは、複数個の金属原子を有する錯体をいう。このような多核錯体は、例えば後述するように、加水分解性基を有する金属含有化合物の加水分解縮合により合成することができる。

[0026] [A] 化合物が多核錯体である場合、[A] 化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) の下限としては、1,000が好ましく、1,500がより好ましく、2,000がさらに好ましい。上記Mwの上限としては、10,000が好ましく、8,000がより好ましく、6,000がさらに好ましい。

[0027] 本明細書において、[A] 化合物のMwは、GPCカラム (東ソー (株) の「AWM-H」2本、「AW-H」1本及び「AW2500」2本) を使用し、流量: 0.3 mL/分、溶出溶媒: N, N'-ジメチルアセトアミドにLiBr (30 mM) 及びクエン酸 (30 mM) を添加したもの、カラム温度: 40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (検出器: 示差屈折計) により測定される値で

ある。

[0028] [A] 化合物の含有率の下限としては、金属含有組成物 (X) の全固形分に対して、70質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましい。上記含有率の上限は、100質量%であってもよい。[A] 化合物の含有率を上記範囲とすることで、金属含有組成物 (X) の塗工性をより向上させることができる。金属含有組成物 (X) の「全固形分」とは、[B] 溶媒以外の成分をいう。金属含有組成物 (X) は、[A] 化合物を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0029] [A] 化合物としては、市販の金属化合物を用いることもできるが、例えば加水分解性基を有する金属含有化合物（以下、「[b] 金属含有化合物」ともいう）を用い、加水分解縮合反応を行う方法等により合成することができる。すなわち、[A] 化合物は、[b] 金属含有化合物に由来するものとすることができる。ここで「加水分解縮合反応」とは、[b] 金属含有化合物が有する加水分解性基が加水分解して-OHに変換され、得られた2個の-OHが脱水縮合して-O-O-が形成される反応をいう。

[0030] ([b] 金属含有化合物)

[b] 金属含有化合物は、加水分解性基を有する金属化合物（以下、「金属化合物 (I)」ともいう）、金属化合物 (I) の加水分解物、金属化合物 (I) の加水分解縮合物又はこれらの組み合わせである。金属化合物 (I) は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0031] 上記加水分解性基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基等が挙げられる。

[0032] 上記ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0033] 上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0034] 上記アシロキシ基としては、例えばアセトキシ基、エチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、t-アミ

リルオキシ基、*n*-ヘキサンカルボニルオキシ基、*n*-オクタンカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0035] 上記加水分解性基としては、アルコキシ基が好ましく、イソプロポキシ基又はブトキシ基がより好ましい。

[0036] [b] 金属含有化合物が金属化合物(1)の加水分解縮合物である場合には、この金属化合物(1)の加水分解縮合物は、本発明の効果を損なわない限り、金属元素(a)を含む金属化合物(1)と半金属元素を含む化合物との加水分解縮合物であってもよい。すなわち、金属化合物(1)の加水分解縮合物には、本発明の効果を損なわない範囲において、半金属元素が含まれていてもよい。このような半金属元素としては、例えばホウ素、ケイ素、ヒ素、テルル等が挙げられる。金属化合物(1)の加水分解縮合物における半金属原子の含有率としては、加水分解縮合物中の金属元素(a)の原子及び半金属原子の合計に対し、通常50原子%未満であり、30原子%以下が好ましく、10原子%以下がより好ましい。

[0037] 金属化合物(1)としては、例えば下記式(1)で表される化合物(以下、「金属化合物(1-1)」ともいう)等が挙げられる。

[0038] [化1]



[0039] 上記式(1)中、Mは、金属原子である。Lは、配位子である。aは、0～6の整数である。aが2以上の場合、複数のLは互いに同一又は異なる。Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアシロキシ基から選ばれる加水分解性基である。bは、2～6の整数である。複数のYは互いに同一又は異なる。LはYに該当しない配位子である。

[0040] Mで表される金属原子としては、基板(P)の表層が含有する金属元素(a)の原子として例示したものと同様の原子等が挙げられる。

[0041] Lで表される配位子としては、単座配位子及び多座配位子が挙げられる。

[0042] 上記単座配位子としては、例えばヒドロキシ配位子、カルボキシ配位子、アミド配位子、アミン配位子、アンモニア配位子、オレフィン配位子等が挙

げられる。

- [0043] 上記アミド配位子としては、例えば無置換アミド配位子 (NH_2)、メチルアミド配位子 (NHMe)、ジメチルアミド配位子 (NMe_2)、ジエチルアミド配位子 (NEt_2)、ジプロピルアミド配位子 (NPr_2) 等が挙げられる。
- [0044] アミン配位子としては、例えばピリジン配位子、トリメチルアミン配位子、ピペリジン配位子等が挙げられる。
- [0045] オレフィン配位子としては、例えばエチレン、プロピレン等の鎖状オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状オレフィンなどが挙げられる。
- [0046] 上記多座配位子としては、例えばヒドロキシ酸エステル由来の配位子、 β -ジケトン由来の配位子、 β -ケトエステル由来の配位子、 α , α -ジカルボン酸エステル由来の配位子、複数の π 結合を有する炭化水素、ジホスフィン等が挙げられる。
- [0047] 上記ヒドロキシ酸エステルとしては例えばグリコール酸エステル、乳酸エステル、2-ヒドロキシシクロヘキサノ-1-カルボン酸エステル、サリチル酸エステル等が挙げられる。
- [0048] 上記 β -ジケトンとしては、例えば2, 4-ペンタジオン、3-メチル-2, 4-ペンタジオン、3-エチル-2, 4-ペンタジオン等が挙げられる。
- [0049] 上記 β -ケトエステルとしては、例えばアセト酢酸エステル、 α -アルキル置換アセト酢酸エステル、 β -ケトペンタン酸エステル、ベンゾイル酢酸エステル、1, 3-アセトンジカルボン酸エステル等が挙げられる。
- [0050] 上記 α , α -ジカルボン酸エステルとしては、例えばマロン酸ジエステル、 α -アルキル置換マロン酸ジエステル、 α -シクロアルキル置換マロン酸ジエステル、 α -アリール置換マロン酸ジエステル等が挙げられる。
- [0051] 上記複数の π 結合を有する炭化水素としては、例えばブタジエン、イソプレン等の鎖状ジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ペ

ンタメチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、ナフタレン、インデン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0052] 上記ジホスフィンとしては、例えば1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等が挙げられる。

[0053] aとしては、0～3が好ましく、0～2がより好ましく、1又は2がさらに好ましく、2が特に好ましい。aを上記値とすることで、[A]化合物の安定性を適度に高めることができ、それにより、当該レジストパターン形成方法における感度をより高めることができる。

[0054] Yで表される加水分解性基としては、例えば上記[b]金属含有化合物の加水分解性基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0055] bとしては、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2がさらに好ましい。bを上記値とすることで、加水分解縮合物である[A]化合物の分子量をより適度に高くすることができ、それにより、当該レジストパターン形成方法における感度をより高めることができる。

[0056] [b]金属含有化合物としては、加水分解も加水分解縮合もしていない金属アルコキシド及び配位子を有し加水分解も加水分解縮合もしていない金属アルコキシドが好ましい。

[0057] [b]金属含有化合物としては、例えば

チタンを含む化合物として、ジイソプロポキシビス(2, 4-ペンタンジオナート)チタン(IV)、テトラn-ブトキシチタン(IV)、テトラn-プロポキシチタン(IV)、トリn-ブトキシモノステアレートチタン(IV)、チタン(IV)ブトキシドオリゴマー、アミノプロピルトリメトキシチタン(IV)、トリエトキシモノ(2, 4-ペンタンジオナート)チタン(IV)、トリn-プロポキシモノ(2, 4-ペンタンジオナート)チタ

ン（ⅠⅤ）、トリイソプロポキシモノ（２，４－ペンタンジオナート）チタン、ジｎ－ブトキシビス（２，４－ペンタンジオナート）チタン（ⅠⅤ）等が、

ジルコニウムを含む化合物として、ジブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム（ⅠⅤ）、ジｎ－ブトキシビス（２，４－ペンタンジオナート）ジルコニウム（ⅠⅤ）、テトラｎ－ブトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、テトラｎ－プロポキシジルコニウム（ⅠⅤ）、テトライソプロポキシジルコニウム（ⅠⅤ）、アミノプロピルトリエトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、３－イソシアノプロピルトリメトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、トリエトキシモノ（２，４－ペンタンジオナート）ジルコニウム（ⅠⅤ）、トリｎ－プロポキシモノ（２，４－ペンタンジオナート）ジルコニウム（ⅠⅤ）、トリイソプロポキシモノ（２，４－ペンタンジオナート）ジルコニウム（ⅠⅤ）、トリ（３－メタクリロキシプロピル）メトキシジルコニウム（ⅠⅤ）、トリ（３－アクリロキシプロピル）メトキシジルコニウム（ⅠⅤ）等が、

ハフニウムを含む化合物として、ジイソプロポキシビス（２，４－ペンタンジオナート）ハフニウム（ⅠⅤ）、テトラブトキシハフニウム（ⅠⅤ）、テトライソプロポキシハフニウム（ⅠⅤ）、テトラエトキシハフニウム（ⅠⅤ）、ジクロロビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム（ⅠⅤ）等が、

タンタルを含む化合物として、テトラブトキシタンタル（ⅠⅤ）、ペンタブトキシタンタル（Ⅴ）、ペンタエトキシタンタル（Ⅴ）等が、

タングステンを含む化合物として、テトラブトキシタングステン（ⅠⅤ）、ペンタブトキシタングステン（Ⅴ）、ペンタメトキシタングステン（Ⅴ）、ヘキサブトキシタングステン（ⅤⅠ）、ヘキサエトキシタングステン（ⅤⅠ）、ジクロロビス（シクロペンタジエニル）タングステン（ⅠⅤ）等が、

鉄を含む化合物として、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）等が、

ルテニウムを含む化合物として、ジアセタト〔（Ｓ）－（－）－２，２’

ービス（ジフェニルホスフィノ）－１，１’－ビナフチル］ルテニウム（ⅠⅠ）等が、

コバルトを含む化合物として、ジクロロ［エチレンビス（ジフェニルホスフィン）］コバルト（ⅠⅠ）等が、

亜鉛を含む化合物として、ジイソプロポキシ亜鉛（ⅠⅠ）、酢酸亜鉛（ⅠⅠ）等が、

インジウムを含む化合物として、酢酸インジウム（ⅠⅠⅠ）、トリイソプロポキシインジウム（ⅠⅠⅠ）等が、

スズを含む化合物として、テトラエチルジアセトキシスタノキサン、テトラブトキシスズ（ⅠⅤ）、テトライソプロポキシスズ（ⅠⅤ）、ｔ－ブチルトリス（ジエチルアミド）スズ（ⅠⅤ）等が、

ゲルマニウムを含む化合物として、テトライソプロポキシゲルマニウム（ⅠⅤ）等が挙げられる。

[0058] [A] 化合物の合成反応の際、金属化合物（Ⅰ）以外にも、[A] 化合物において単座配位子又は多座配位子になり得る化合物や架橋配位子になり得る化合物等を添加してもよい。上記架橋配位子になり得る化合物としては、例えば複数個のヒドロキシ基、イソシアネート基、アミノ基、エステル基及びアミド基を有する化合物等が挙げられる。

[0059] [b] 金属含有化合物を用いて加水分解縮合反応を行う方法としては、例えば[b] 金属含有化合物を、水を含む溶媒中で加水分解縮合反応させる方法等が挙げられる。この場合、必要に応じて加水分解性基を有する他の化合物を添加してもよい。また、加水分解縮合反応の触媒として、酢酸等の酸を添加してもよい。この加水分解縮合反応に用いる水の量の下限としては、[b] 金属含有化合物等有する加水分解性基に対し、０．２倍モルが好ましく、１倍モルがより好ましく、３倍モルがさらに好ましい。上記水の量の上限としては、２０倍モルが好ましく、１５倍モルがより好ましく、１０倍モルがさらに好ましい。

[0060] [A] 化合物の合成反応に用いる溶媒としては、特に限定されず、例えば

後述する〔B〕溶媒として例示するものと同様の溶媒を用いることができる。これらの中で、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及び／又はエーテル系溶媒が好ましく、アルコール系溶媒及び／又はエーテル系溶媒がより好ましく、グリコール構造を有するエーテル系溶媒がさらに好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び／又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが特に好ましい。

[0061] 〔A〕化合物の合成反応に溶媒を用いる場合、使用した溶媒を反応後に除去してもよいが、反応後に除去することなく、そのまま金属含有組成物（X）の溶媒とすることもできる。

[0062] 〔A〕化合物の合成反応の温度の下限としては、0℃が好ましく、10℃がより好ましい。上記温度の上限としては、150℃が好ましく、100℃がより好ましい。

[0063] 〔A〕化合物の合成反応の時間の下限としては、1分が好ましく、10分がより好ましく、1時間がさらに好ましい。上記時間の上限としては、100時間が好ましく、50時間がより好ましく、10時間がさらに好ましい。

[0064] 〔B〕溶媒は、〔A〕化合物及び必要に応じて含有する他の成分を溶解又は分散することができれば特に限定されない。〔B〕溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒、水等が挙げられる。〔B〕溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0065] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒などが挙げられる。

[0066] ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルーn-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0067] エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0068] エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸アミル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

[0069] 含窒素系溶媒としては、例えば *N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0070] これらの中でも、エーテル系溶媒、エステル系溶媒及び／又は水が好ましく、成膜性に優れるため、グリコール構造を有するエーテル系溶媒及び／又はエステル系溶媒がより好ましい。

[0071] グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。

[0072] 溶媒中のグリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒の含有率の下限としては、20質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、

90質量%がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0073] 金属含有組成物(X)における[B]溶媒の含有率の下限としては、80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。上記含有率の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。

[0074] 金属含有組成物(X)は、[A]化合物及び[B]溶媒以外の他の成分として、例えば酸発生剤、界面活性剤等を含有していてもよい。

[0075] 酸発生剤は、紫外光の照射及び／又は加熱により酸を発生する化合物である。酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0076] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物等が挙げられる。

[0077] 上記オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0078] スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0079] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、特開2014-037386号公報の段落[0111]に記載のテトラヒドロチオフェニウム塩が挙げられ、より具体的には、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0080] ヨードニウム塩としては、特開2014-037386号公報の段落[0112]に記載のヨードニウム塩が挙げられ、より具体的には、ジフェニル

ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート等が挙げられる。

[0081] アンモニウム塩としては、例えばトリメチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート等が挙げられる。

[0082] N -スルホニルオキシイミド化合物としては、特開2014-037386号公報の段落[0113]に記載の N -スルホニルオキシイミド化合物が挙げられ、より具体的には、 N -(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -(ノナフルオロー n -ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0083] 金属含有組成物(X)が酸発生剤を含有する場合、この酸発生剤の含有量の下限としては、[A]化合物100質量部に対して、0.01質量部が好ましく、0.1質量部がより好ましく、0.5質量部がさらに好ましく、1質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、10質量部が好ましく、5質量部がより好ましく、2質量部がさらに好ましい。

[0084] 金属含有組成物(X)が酸発生剤以外のその他の成分を含有する場合、その含有量の上限としては、[A]化合物100質量部に対して、1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、0.1質量部がさらに好ましい。

[0085] (金属含有組成物の調製方法)

金属含有組成物(X)の調製方法としては特に限定されず、例えば[A]化合物、[B]溶媒及び必要に応じて他の成分を所定の割合で混合し、好ま

しくは、得られた混合溶液を孔径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のフィルターでろ過することにより調製することができる。

[0086] 金属含有組成物（X）の固形分濃度の下限としては、 0.01 質量％が好ましく、 0.05 質量％がより好ましく、 0.1 質量％がさらに好ましく、 0.2 質量％が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、 20 質量％が好ましく、 10 質量％がより好ましく、 5 質量％がさらに好ましく、 3 質量％が特に好ましい。金属含有組成物（X）の固形分濃度とは、金属含有組成物（X） 0.5g を 250°C で 30 分間焼成することで、金属含有組成物（X）中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量を金属含有組成物（X）の質量で除することにより算出される値（質量％）である。

[0087] [処理工程]

本工程では、上記基板（P）の金属元素（a）を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上を行う。

[0088] 本工程では、これらの紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうち、1つの処理のみを行ってもよく、これらのうちの2つ以上の処理を順次又は同時に行ってもよい。以下、各処理について説明する。

[0089] （紫外線の暴露）

紫外線は、 10nm 以上 400nm 以下の波長を有する電磁波である。

[0090] 紫外線の波長の下限としては、 13nm が好ましく、 150nm がより好ましい。上記波長の上限としては、 370nm が好ましく、 255nm がより好ましい。

[0091] 紫外線の暴露時間の下限としては、 10 秒が好ましく、 30 秒がより好ましく、 1 分がさらに好ましい。上記暴露時間の上限としては、 10 時間が好ましく、 2 時間がより好ましく、 30 分がさらに好ましい。

[0092] 紫外線の暴露時の基板（P）の表面温度の下限としては、特に限定されないが、通常 0°C であり、 10°C が好ましい。上記表面温度の上限としては、

特に限定されないが、通常150℃であり、50℃が好ましい。

[0093] 紫外線を暴露する領域としては、基板の金属元素を含有する表面の全体を露光してもよいし、この表面の一部を露光してもよい。基材のエッジ部分の表面を露光しないことにより、基材のエッジ部分の表面における金属含有膜の除去性を変化させることもできる。

[0094] 紫外線の暴露時の基板（P）の表面まわりの雰囲気としては、特に限定されないが、空気中でも窒素等の不活性ガス中でもよい。雰囲気が酸素ガス（ O_2 ）を含み、かつ紫外線の波長が200nm以下の場合、オゾン（ O_3 ）が生成し、このオゾンの基板（P）の表面への接触が起こる。

[0095] 紫外線の暴露を行う方法としては、例えばXeエキシマランプ（発光中心波長：172nm）、低圧水銀ランプ（発光中心波長：185nm、254nm）、紫外線LEDランプ（発光中心波長：250～400nm）等の照射光源を用いる方法などが挙げられる。暴露の際の紫外線の照射強度の下限としては、1mW/cm²が好ましく、5mW/cm²がより好ましい。上記照射強度の上限としては、200mW/cm²が好ましく、50mW/cm²がより好ましい。紫外線照射装置としては、基板を載置する載置台と、載置台の上の基板に対して紫外線を照射する紫外線照射部を有している装置が挙げられる。

[0096] 紫外線の暴露は1回のみ行っても、複数回行ってもよい。

[0097] （プラズマの暴露）

プラズマは、ガスをプラズマ化したものである。このガスとしては、例えばCHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、SF₆等のフッ素系ガス、Cl₂、BCl₃等の塩素系ガス、O₂、O₃、H₂O等の酸素系ガス、H₂、NH₃、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₄、C₃H₆、C₃H₈、HF、HI、HBr、HCl、NO、NH₃、BCl₃等の還元性ガスなどが用いられる。これらのガスは混合して用いることもできる。

[0098] プラズマを暴露する方法としては、例えば基板（P）を上記ガスの雰囲気中に設置し、プラズマ放電することによる直接法等が挙げられる。プラズマ

の暴露条件としては、通常 O_2 流量が $50\text{cc}/\text{min}$ 以上 $100\text{cc}/\text{min}$ 以下、供給電力が 100W 以上 $1,500\text{W}$ 以下である。

[0099] プラズマの暴露時間の下限としては、 10 秒が好ましく、 30 秒がより好ましく、 1 分がさらに好ましい。上記暴露時間の上限としては、 10 分が好ましく、 5 分が好ましく、 2 分がさらに好ましい。

[0100] プラズマの暴露時の基板（P）の表面温度としては、特に限定されないが、通常 0°C であり、 10°C が好ましい。上記表面温度の上限としては、特に限定されないが、通常 100°C であり、 50°C が好ましい。

[0101] プラズマの暴露は 1 回のみ行っても、複数回行ってもよい。

[0102] （水の接触）

水としては、純水が好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、少量の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を含んでいてもよい。

[0103] 水の接触を行う時間の下限としては、通常 1 秒であり、 1 分が好ましい。上記水の接触を行う時間の上限としては、通常 1 時間であり、 30 分が好ましい。

[0104] 水の接触を行う際の基板（P）の表面温度の下限としては、通常 0°C 超であり、 10°C が好ましい。上記表面温度の上限としては、通常 100°C 未満であり、 40°C が好ましい。

[0105] 基板（P）の表面に水を接触させる方法としては、特に限定されないが、例えば水が満たされた槽中に基板（P）を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板（P）の表面に水を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、基板（P）の表面に水を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板（P）上に一定速度で吐出ノズルをスキャンしながら水を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0106] 水の接触は 1 回のみ行っても、複数回行ってもよい。

[0107] （アルカリの接触）

アルカリの接触は、通常、アルカリを含有する溶液（以下、「アルカリ溶

液」ともいう)を用いて行う。アルカリとしては、例えばアンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、テトラアルキルアンモニウム化合物等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム等の無機アルカリ化合物などが挙げられる。テトラアルキルアンモニウム化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。アルカリ溶液としては、例えばこれらのアルカリが水に溶解したアルカリ水溶液等が挙げられる。このアルカリ水溶液は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、少量の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を含んでいてもよい。上記アルカリ水溶液としては、フッ化水素及びその塩並びにフッ素化合物の塩をいずれも含まないことが好ましい。

[0108] アルカリ溶液中のアルカリの濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましい。上記濃度の上限としては、40質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。

[0109] アルカリ溶液のpHの上限としては、14が好ましく、13がより好ましい。上記pHの下限としては、9が好ましく、10がより好ましい。

[0110] アルカリ溶液がさらに過酸化水素を含有すると、基板(P)の表面の金属元素の状態の変化の度合いをより高めることができる。過酸化水素の含有量としては、アルカリ溶液中のアルカリに対する過酸化水素の質量比として例えば1/500以上500以下である。

[0111] アルカリの接触を行う時間の下限としては、通常1秒であり、1分が好ましい。上記アルカリの接触を行う時間の上限としては、通常1時間であり、30分が好ましい。

[0112] アルカリの接触を行う際の基板(P)の表面温度の下限としては、通常0℃超であり、10℃が好ましい。上記表面温度の上限としては、通常100℃未満であり、40℃が好ましい。

[0113] アルカリの接触の方法としては、上記水の接触の方法と同様の方法等が挙げられる。

[0114] アルカリの接触は1回のみ行っても、複数回行ってもよい。アルカリの接触を行った後は、純水等により基板（P）の表面をリンスすることが好ましい。

[0115] （酸の接触）

酸の接触は、通常、酸を含有する溶液（以下、「酸溶液」ともいう）を用いて行う。酸としては、例えば硫酸、塩酸、フッ酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸などが挙げられる。酸溶液としては、例えばこれらの酸が溶解した酸水溶液等が挙げられる。これらの酸水溶液は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、少量の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を含んでいてもよい。

[0116] 酸溶液中の酸の濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましい。上記濃度の上限としては、40質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。

[0117] 酸溶液のpHの上限としては、2が好ましく、1がより好ましい。上記pHの下限としては、例えば0である。

[0118] 酸溶液がさらに過酸化水素を含有すると、基板（P）の表面の金属元素の状態の変化の度合いをより高めることができる。過酸化水素の含有量としては、酸溶液中の酸に対する過酸化水素の質量比として例えば1/500以上500以下である。

[0119] 酸の接触を行う時間の下限としては、通常1秒であり、1分が好ましい。上記酸の接触を行う時間の上限としては、通常1時間であり、30分が好ましい。

[0120] 酸の接触を行う際の基板（P）の表面温度の下限としては、通常0℃超であり、10℃が好ましい。上記表面温度の上限としては、通常100℃未満であり、40℃が好ましい。

[0121] 酸の接触の方法としては、上記水の接触の方法と同様の方法等が挙げられ

る。

[0122] 酸の接触は1回のみ行っても、複数回行ってもよい。酸の接触を行った後は、純水等により基板（P）の表面をリンスすることが好ましい。

[0123] （過酸化水素の接触）

過酸化水素の接触は、通常、過酸化水素水を用いて行う。過酸化水素水は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、少量の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を含んでいてもよい。

[0124] 過酸化水素水の濃度の下限としては、1質量%が好ましく、3質量%がより好ましい。上記濃度の上限としては、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましい。

[0125] 過酸化水素水の接触を行う時間の下限としては、通常1秒であり、1分が好ましい。上記過酸化水素水の接触を行う時間の上限としては、通常1時間であり、30分が好ましい。

[0126] 過酸化水素水の接触を行う際の基板（P）の表面温度の下限としては、通常0℃超であり、10℃が好ましい。上記表面温度の上限としては、通常100℃未満であり、40℃が好ましい。

[0127] 過酸化水素水の接触の方法としては、上記水の接触の方法と同様の方法等が挙げられる。

[0128] 過酸化水素の接触は1回のみ行っても、複数回行ってもよい。過酸化水素水の接触を行った後は、純水等により基板（P）の表面をリンスすることが好ましい。

[0129] （オゾンの接触）

オゾン（ O_3 ）の接触は、通常、オゾンを含むガスを用いて行う。また、酸素を含む雰囲気中で200nm以下の波長の紫外線を照射することにより、オゾンが生成し、オゾンの接触を行うことができる。

[0130] オゾン含有ガス中のオゾン濃度の下限としては、0.1体積%が好ましく、0.5体積%がより好ましい。上記オゾン濃度の上限としては、10体積%が好ましく、5体積%がより好ましい。

[0131] オゾンの接触を行う時間の下限としては、通常 1 秒であり、1 分が好ましい。上記オゾンの接触を行う時間の上限としては、通常 1 時間であり、30 分が好ましい。

[0132] オゾンの接触を行う際の基板（P）の表面温度の下限としては、通常 0℃ 超であり、10℃ が好ましい。上記表面温度の上限としては、通常 100℃ 未満であり、40℃ が好ましい。

[0133] オゾンの接触の方法としては、例えばオゾン含有ガスを入れた容器中に、基板（P）を投入する方法等が挙げられる。

[0134] オゾンの接触は 1 回のみ行っても、複数回行ってもよい。

[0135] [塗工工程]

本工程では、上記基板（P）の処理工程により処理された表面にレジスト組成物を塗工する。

[0136] （レジスト組成物）

レジスト組成物としては、例えば酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物（化学増幅型レジスト組成物）、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有するネガ型レジスト組成物、金属含有化合物を含有する感放射線性組成物（金属レジスト組成物）等が挙げられる。これらの中で、感放射線性樹脂組成物が好ましい。感放射線性樹脂組成物を用いた場合、アルカリ現像液で現像することでポジ型パターンを形成することができ、有機溶媒現像液で現像することでネガ型パターンを形成することができる。レジストパターンの形成には、微細パターンを形成する手法であるダブルパターンニング法、ダブルエクスポージャー法等を適宜用いてもよい。

[0137] 感放射線性樹脂組成物に含有される重合体は、酸解離性基を含む構造単位以外にも、例えばラクトン構造、環状カーボネート構造及び／又はスルトン構造を含む構造単位、アルコール性水酸基を含む構造単位、フェノール性水酸基を含む構造単位、フッ素原子を含む構造単位等を有していてもよい。上

記重合体が、フェノール性水酸基を含む構造単位及び／又はフッ素原子を含む構造単位を有すると、極端紫外線又は電子線露光の感度をより向上させることができる。

[0138] レジスト組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、1質量%が好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。レジスト組成物としては、孔径0.2 μm 以下のフィルターを用いてろ過したものを好適に用いることができる。当該レジストパターン形成方法において、レジスト組成物として、市販品のレジスト組成物をそのまま使用することもできる。レジスト組成物の固形分濃度とは、レジスト組成物0.5 gを250℃で30分間焼成することで、レジスト組成物中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量をレジスト組成物の質量で除することにより算出される値（質量%）である。

[0139] レジスト組成物の基板（P）の表面への塗工方法としては、例えば回転塗工法等の従来の方法などが挙げられる。回転塗工法によりレジスト組成物を塗工する際には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように、基板（P）の回転数を調整する。

[0140] レジスト組成物の塗膜をプレベークすることにより、塗膜中の溶媒を揮発させることにより、レジスト膜が形成される。プレベークの温度は、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、プレベークの温度の下限としては、30℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。

[0141] [露光工程]

本工程では、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線又は電子線で露光する。この露光は、例えばマスクにより選択的に放射線を照射して行う。

[0142] [現像工程]

本工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、レジストパターンが形成される。

[0143] 上記現像は、アルカリ現像でも有機溶媒現像でもよい。当該レジストパターン形成方法によれば、極端紫外線又は電子線露光の感度を高くすることができるので、レジスト組成物として感放射線性樹脂組成物を用いた場合、アルカリ現像により得られるポジ型のレジストパターンにおいては、レジスト膜の残渣の発生が抑制され、解像性に優れるものとなり、有機溶媒現像により得られるネガ型のレジストパターンは倒壊抑制性に優れるものとなる。このように、当該レジストパターン形成方法によれば、良好なレジストパターンを形成することができる。

[0144] アルカリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液などが挙げられる。また、これらのアルカリ性水溶液は、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類などの水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

[0145] 有機溶媒現像液としては、例えばケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の有機溶媒を主成分とする液などが挙げられる。これらの溶媒としては、例えば上記金属含有組成物（X）の[B]溶媒として例示したそれぞれの溶媒と同様のもの等が挙げられ、より具体的には酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸アミル等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独でも、複数混合して用いてもよい。

[0146] 現像液で現像を行った後、好ましくは、洗浄し、乾燥することによって、マスクに対応した所定のレジストパターンを得ることができる。

[0147] [エッチング工程]

本工程では、上記現像工程により形成されたレジストパターンをマスクとして上記基板をエッチングする。より具体的には、上記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングを行って、パターニングされた基板を得る。

[0148] 基板（P）が、基材上に有機下層膜及び金属含有層（T）を形成させたものである場合、レジストパターンをマスクとして金属含有層（T）をエッチングすることにより金属含有層のパターンを形成し、この金属含有層パターンをマスクとして有機下層膜をエッチングすることにより有機下層膜のパターンを形成し、この有機下層膜パターンをマスクとして基材をエッチングすることにより、基材にパターンが形成される。

[0149] （有機下層膜）

基板（P）において、上記基材と金属含有層（T）との間に、有機下層膜を設けてもよい。有機下層膜は、金属含有層（T）とは異なるものである。有機下層膜は、レジストパターン形成において、金属含有層（T）及び／又はレジスト膜が有する機能をさらに補ったり、これらが有していない機能を得るために、必要とされる所定の機能（例えば反射防止性、塗布膜平坦性、フッ素系ガスに対する高エッチング耐性）を付与したりする膜のことである。

[0150] 有機下層膜としては、例えば反射防止膜等が挙げられる。反射防止膜形成用組成物としては、例えばJSR（株）の「NFC HM8006」等が挙げられる。

[0151] 有機下層膜は、有機下層膜形成用組成物を回転塗工法等により塗布して塗膜を形成した後、加熱することにより形成することができる。

[0152] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0153] ドライエッチングは、例えば公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、エッチ

ングされる金属含有層（Ｔ）及び有機下層膜の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガスなどが用いられる。これらのガスは混合して用いることもできる。金属含有層（Ｔ）のドライエッチングには、通常フッ素系ガスが用いられ、これに塩素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。また、有機下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。

[0154] ＜基板の処理方法＞

当該基板の処理方法は、極端紫外線又は電子線の露光によりレジストパターンを形成するために用いられ、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板を処理する方法であって、上記基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの１又は２以上の処理を行う工程を備えることを特徴とする。

[0155] 当該基板の処理方法については、上述の当該レジストパターン形成方法における処理工程として上述している。

実施例

[0156] 以下、実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0157] 本実施例における〔Ａ〕化合物の溶液における固形分濃度、〔Ａ〕化合物の重量平均分子量（ M_w ）、及び膜の平均厚みは下記の方法により測定した。

[0158] 〔〔Ａ〕化合物の溶液の固形分濃度〕

〔Ａ〕化合物の溶液０．５ｇを２５０℃で３０分間焼成することで、この

溶液0.5 g中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量を[A]化合物の溶液の質量で除することにより、[A]化合物の溶液の固形分濃度（質量％）を算出した。

[0159] [重量平均分子量 (M_w)]

GPCカラム（東ソー（株）の「AWM-H」2本、「AW-H」1本及び「AW2500」2本）を使用し、流量：0.3 mL／分、溶出溶媒：N,N'-ジメチルアセトアミドにLiBr（30 mM）及びクエン酸（30 mM）を添加したもの、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0160] [膜の平均厚み]

膜の平均厚みは、分光エリプソメータ（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて測定した。

[0161] <金属含有組成物の調製>

[[A] 化合物の合成]

[A] 化合物の合成に用いた金属含有化合物を以下に示す。なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、「質量部」は使用した金属含有化合物の合計質量を100質量部とした場合の値を意味する。

M-1：ジイソプロポキシビス（2，4-ペンタンジオナート）チタン（IV）（75質量％濃度の2-プロパノール溶液）

M-2：ジブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム（IV）（70質量％濃度のn-ブタノール溶液）

[0162] [合成例1]（化合物（A-1）の合成）

反応容器内において、化合物（M-1）（100質量部。但し溶媒を除く。）をプロピレングリコールモノエチルエーテル468質量部に溶解させた。上記反応容器内において、室温（25℃～30℃）で攪拌しながら、水53質量部を10分かけて滴下した。次いで、60℃で反応を2時間実施した。反応終了後、反応容器内を30℃以下に冷却した。冷却した反応溶液に、

プロピレングリコールモノエチルエーテル 654 質量部を加えた後、エバポレーターを用いて、水、反応により生成したアルコール及び余剰のプロピレングリコールモノエチルエーテルを除去して、化合物（A-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。化合物（A-1）のMwは4,200であった。この化合物（A-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液の固形分濃度は、7.6質量%であった。

[0163] [合成例2]（化合物（A-2）の合成）

反応容器内において、化合物（M-2）（100質量部。但し溶媒を除く。）をプロピレングリコールモノエチルエーテル 1,325 質量部に溶解させた。上記反応容器内において、室温（25℃～30℃）で攪拌しながら水 7 質量部を10分かけて滴下した。次いで、60℃で反応を2時間実施した。反応終了後、反応容器内を30℃以下に冷却した。冷却した反応溶液に、プロピレングリコールモノエチルエーテル 981 質量部を加えた後、エバポレーターを用いて、水、反応により生成したアルコール及び余剰のプロピレングリコールモノエチルエーテルを除去して、化合物（A-2）のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。化合物（A-2）のMwは2,400であった。この化合物（A-2）のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液の固形分濃度は、13.0質量%であった。

[0164] [金属含有組成物の調製]

金属含有組成物の調製に用いた[B]溶媒について以下に示す。

[0165]（[B]溶媒）

B-1：プロピレングリコールモノエチルエーテル

B-2：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0166] [調製例1-1]

[A]化合物（固形分）としての（A-1）2質量部と、[B]溶媒としての（B-1）95質量部（[A]化合物の溶液に含まれる溶媒（B-1）も含む）及び（B-2）5質量部とを混合し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターでろ過して、金属含有組成物（X-1）を調製した。

[0167] [調製例 1 - 2]

各成分の種類及び含有量を下記表 1 に示す通りとした以外は、調製例 1 - 1 と同様に操作して、金属含有組成物 (X - 2) を調製した。

[0168] [表1]

	金属含有組成物	[A]化合物		[B]溶媒	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
調製例 1-1	X-1	A-1	2	B-1/B-2	95/5
調製例 1-2	X-2	A-2	2	B-1/B-2	95/5

[0169] <基板の作製>

[基板 (J F - 1) の作製]

シリコン基材上に、上記調製した金属含有組成物 (X - 1) をスピコーター (東京エレクトロン (株) の「CLEAN TRACK ACT 8」) による回転塗工法により塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより、平均厚み30nmの金属含有層を形成し、基板 (J F - 1) を得た。

[0170] [基板 (J F - 2) の作製]

シリコン基材上に、上記調製した金属含有組成物 (X - 2) を上記スピコーターによる回転塗工法により塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより、平均厚み30nmの金属含有膜を形成し、基板 (J F - 2) を得た。

[0171] [基板 (J F - 3) の作製]

シリコン基材上に、化学気相蒸着法により、平均厚み5nmの酸化チタン膜を形成し、基板 (J F - 3) を得た。

[0172] <レジスト組成物の調製>

レジスト組成物を以下のようにして調製した。

[0173] [調製例 2 - 1]

レジスト組成物 (R - 1) は、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単

位（１）、スチレンに由来する構造単位（２）及び４－ｔ－ブトキシスチレンに由来する構造単位（３）（各構造単位の含有割合は、（１）／（２）／（３）＝６５／５／３０（モル％））を有する重合体１００質量部と、感放射線性酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムサリチレート２．５質量部と、溶媒としての乳酸エチル４，４００質量部及び酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル１，９００質量部とを混合し、得られた溶液を孔径０．２μｍのフィルターでろ過することで得た。

[0174] ＜基板の処理＞

上記作製した基板（ＪＦ－１）～（ＪＦ－３）のそれぞれについて、下記（Ｐ－１）又は（Ｐ－２）で示す処理を行った。

Ｐ－１：パドル法により、水（２０℃～２５℃）を基板の表面に接触させた後、スピンドーターによる回転により、乾燥させた。

Ｐ－２：基板の表面を、清浄空気中で、１０分間、紫外線に暴露した。紫外線光源は、Xeエキシマランプ（ウシオ電機（株）、波長１７２nm、１０mW／cm²）を用いた。

[0175] ＜電子線露光によるレジストパターンの形成＞

（アルカリ現像液による現像）

[実施例１－１～１－６及び比較例１－１～１－３]

下記表２に示す処理方法で表面を処理した各基板の表面に、レジスト組成物（Ｒ－１）を塗工し、１３０℃で６０秒間加熱した後、２３℃で３０秒間冷却することにより平均厚み５０nmのレジスト膜を形成した。次いで、電子線描画装置（（株）日立製作所の「HL800D」、出力：５０KeV、電流密度：５．０アンペア／cm²）を用いてレジスト膜に電子線を照射した。電子線の照射後、基板を１１０℃で６０秒間加熱を行い、次いで２３℃で６０秒間冷却した後、２．３８質量％のＴＭＡＨ水溶液（２０～２５℃）を用い、パドル法により現像した後、水で洗浄し、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー

ズの「S-9380」）を用いた。

[0176] <評価>

感度及び解像性について、下記方法に従い評価した。評価結果を下記表2に示す。表2の処理方法の欄の「-」は、基板の処理を行わなかったことを示す。

[0177] [感度]

上記レジストパターン形成の際、直径が100nmのホールパターンが形成される露光量を最適露光量とした。感度は、同じ基板を用いた場合についての比較例（実施例1-1及び実施例1-2については比較例1-1、実施例1-3及び実施例1-4については比較例1-2、実施例1-5及び実施例1-6については比較例1-3）に対して5%以上高感度である場合は「A」（良好）と、感度の向上が5%未満の場合は「B」（不良）と評価した。表2の感度の欄の「-」は評価の基準であることを示す。

[0178] [解像性]

上記レジストパターン評価の際、直径が80nmのホールパターンが形成される露光量を最適露光量とした。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズの「S-9380」）を用いた。解像性は、上記最適露光量で形成されたホールパターンにおいて、レジスト膜の残渣が確認されなかった場合は「A」（良好）と、レジスト膜の残渣が確認された場合は「B」（不良）と評価した。

[0179]

[表2]

	基板	処理方法	感度	解像性
実施例1-1	JF-1	P-1	A	A
実施例1-2	JF-1	P-2	A	A
実施例1-3	JF-2	P-1	A	A
実施例1-4	JF-2	P-2	A	A
実施例1-5	JF-3	P-1	A	A
実施例1-6	JF-3	P-2	A	A
比較例1-1	JF-1	—	—	B
比較例1-2	JF-2	—	—	B
比較例1-3	JF-3	—	—	B

[0180] <電子線露光によるレジストパターンの形成>

(有機溶媒現像液による現像)

[実施例2-1～2-6及び比較例2-1～2-3]

下記表3に示す処理方法で表面を処理した各基板の表面に、レジスト組成物(R-1)を塗工し、130℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み50nmのレジスト膜を形成した。次いで、電子線描画装置((株)日立製作所の「HL800D」、出力:50KeV、電流密度:5.0アンペア/cm²)を用いてレジスト膜に電子線を照射した。電子線の照射後、基板を110℃で60秒間加熱を行い、次いで23℃で60秒間冷却した後、酢酸ブチル(20℃～25℃)を用い、パドル法により現像した後、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズの「S-9380」)を用いた。

[0181] <評価>

感度及びレジストパターン倒壊抑制性について、下記方法に従い評価した。評価結果を下記表3に示す。表3の処理方法の欄の「—」は、基板の処理を行わなかったことを示す。

[0182] [感度]

上記レジストパターン評価の際、線幅 150 nm の 1 対 1 ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量とした。感度は、同じ基板を用いた場合についての比較例（実施例 2-1 及び実施例 2-2 については比較例 2-1、実施例 2-3 及び実施例 2-4 については比較例 2-2、実施例 2-5 及び実施例 2-6 については比較例 2-3）に対して 5% 以上高感度である場合は「A」（良好）と、感度の向上が 5% 未満の場合は「B」（不良）と評価した。表 3 の感度の欄の「—」は評価の基準であることを示す。

[0183] [レジストパターン倒壊抑制性]

上記レジストパターン形成の際、線幅 100 nm の 1 対 1 ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量とした。レジストパターン倒壊抑制性は、上記最適露光量において形成されたレジストパターンの倒壊が確認されなかった場合は「A」（良好）と、レジストパターンの倒壊が確認された場合は「B」（不良）と評価した。

[0184] [表3]

	基板	処理方法	感度	レジストパターン 倒壊抑制性
実施例2-1	JF-1	P-1	A	A
実施例2-2	JF-1	P-2	A	A
実施例2-3	JF-2	P-1	A	A
実施例2-4	JF-2	P-2	A	A
実施例2-5	JF-3	P-1	A	A
実施例2-6	JF-3	P-2	A	A
比較例2-1	JF-1	—	—	B
比較例2-2	JF-2	—	—	B
比較例2-3	JF-3	—	—	B

[0185] 表 2 及び表 3 の結果から明らかなように、実施例のレジストパターン形成方法によれば、高い感度で解像性、レジストパターン倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。

[0186] <極端紫外線露光によるレジストパターンの形成>

（アルカリ現像液による現像）

[実施例 3-1～3-6 及び比較例 3-1～3-3]

下記表4に示す処理方法で表面を処理した各基板の表面に、レジスト組成物(R-1)を塗工し、130℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み50nmのレジスト膜を形成した。次いで、EUVスキャナー(ASML社の「TWINSKAN NXE:3300B」(NA0.3、シグマ0.9、クアドルポール照明、ウェハ上寸法が直径40nmのホールパターンのマスク)を用いてレジスト膜に極端紫外線露光を行った。露光後、基板を110℃で60秒間加熱を行い、次いで23℃で60秒間冷却した。その後、2.38質量%のTMAH水溶液(20~25℃)を用い、パドル法により現像した後、水で洗浄し、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

[0187] <評価>

感度及び解像性について、下記方法に従い評価した。評価結果を下記表4に示す。表4の処理方法の欄の「-」は、基板の処理を行わなかったことを示す。

[0188] [感度]

上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズの「CG-4000」)を用いた。上記評価用基板において、直径40nmのホールパターンが形成される露光量を最適露光量とした。感度は、同じ基板を用いた場合についての比較例(実施例3-1及び実施例3-2については比較例3-1、実施例3-3及び実施例3-4については比較例3-2、実施例3-5及び実施例3-6については比較例3-3)に対して5%以上高感度である場合は「A」(良好)と、感度の向上が5%未満の場合は「B」(不良)と評価した。表4の感度の欄の「-」は評価の基準であることを示す。

[0189] [解像性]

上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズの「CG-4000」)を用いた。上記評価用基板において、直径40nmのホールパターンが形成される露光量を最

適露光量とした。解像性は、上記最適露光量で形成されたホールパターンにおいて、レジスト膜の残渣が確認されなかった場合は「A」（良好）と、レジスト膜の残渣が確認された場合は「B」（不良）と評価した。

[0190] [表4]

	基板	処理方法	感度	解像性
実施例3-1	JF-1	P-1	A	A
実施例3-2	JF-1	P-2	A	A
実施例3-3	JF-2	P-1	A	A
実施例3-4	JF-2	P-2	A	A
実施例3-5	JF-3	P-1	A	A
実施例3-6	JF-3	P-2	A	A
比較例3-1	JF-1	—	—	B
比較例3-2	JF-2	—	—	B
比較例3-3	JF-3	—	—	B

[0191] <極端紫外線露光によるレジストパターンの形成>

（有機溶媒現像液による現像）

[実施例4-1～4-6及び比較例4-1～4-3]

下記表5に示す処理方法で表面を処理した各基板の表面に、レジスト組成物（R-1）を塗工し、130℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み50nmのレジスト膜を形成した。次いで、EUVスキャナー（ASML社の「TWINS CAN NXE:3300B」（NA0.3、シグマ0.9、クアドルポール照明、ウェハ上寸法が線幅25nmの1対1ラインアンドスペースのマスク）を用いてレジスト膜に極端紫外線露光を行った。露光後、基板を110℃で60秒間加熱を行い、次いで23℃で60秒間冷却した。その後、酢酸ブチル（20℃～25℃）を用い、パドル法により現像した後、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

[0192] <評価>

感度及びレジストパターン倒壊抑制性について、下記方法に従い評価した。評価結果を下記表5に示す。表5の処理方法の欄の「－」は、基板の処理を行わなかったことを示す。

[0193] [感度]

上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズの「CG-4000」）を用いた。上記評価用基板において、線幅25nmの1対1ラインアンドスペースが形成される露光量を最適露光量とした。感度は、同じ基板を用いた場合についての比較例（実施例4-1及び実施例4-2については比較例4-1、実施例4-3及び実施例4-4については比較例4-2、実施例4-5及び実施例4-6については比較例4-3）に対して5%以上高感度である場合は「A」（良好）と、感度の向上が5%未満の場合は「B」（不良）と評価した。表5の感度の欄の「－」は評価の基準であることを示す。

[0194] [レジストパターン倒壊抑制性]

上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズの「CG-4000」）を用いた。上記評価用基板において、線幅25nmの1対1ラインアンドスペースが形成される露光量を最適露光量とした。レジストパターン倒壊抑制性は、上記最適露光量において形成されたレジストパターンの倒壊が確認されなかった場合は「A」（良好）と、レジストパターンの倒壊が確認された場合は「B」（不良）と評価した。

[0195]

[表5]

	基板	処理方法	感度	レジストパターン 倒壊抑制性
実施例4-1	JF-1	P-1	A	A
実施例4-2	JF-1	P-2	A	A
実施例4-3	JF-2	P-1	A	A
実施例4-4	JF-2	P-2	A	A
実施例4-5	JF-3	P-1	A	A
実施例4-6	JF-3	P-2	A	A
比較例4-1	JF-1	—	—	B
比較例4-2	JF-2	—	—	B
比較例4-3	JF-3	—	—	B

[0196] 表4及び表5の結果から明らかなように、実施例のレジストパターン形成方法によれば、高い感度で解像性、レジストパターン倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。

産業上の利用可能性

[0197] 本発明のレジストパターン形成方法及び基板の処理方法によれば、高い感度で解像性に優れるレジストパターンを得ることができる。従って、これらは、極端紫外線又は電子線リソグラフィーに好適に使用することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程と、
- 上記処理工程により処理された表面にレジスト組成物を塗工する工程と、
- 上記塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線又は電子線で露光する工程と、
- 上記露光されたレジスト膜を現像する工程と
- を備えるレジストパターン形成方法。
- [請求項2] 上記基板の表層の金属元素が周期表第3族～第15族の第3周期～第7周期に属する請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項3] 上記金属元素が周期表第4族に属する請求項2に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項4] 上記金属元素がチタン、ジルコニウム又はこれらの組み合わせである請求項3に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項5] 極端紫外線又は電子線の露光によりレジストパターンを形成するために用いられ、少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板を処理する方法であって、
- 上記基板の上記金属元素を含有する表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの1又は2以上の処理を行う工程
- を備えることを特徴とする基板の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/16 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, H01L21/027 (2006.01) i,
G03F7/038 (2006.01) n, G03F7/039 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Intel. G03F7/16, H01L21/027, G03F7/11, G03F7/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/181753 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 November 2016, paragraphs [0043], [0534]-[0599], examples 4-13, 17-20, comparative examples 3-4, 8-9 & US 2018/0087010 A1 paragraphs [0087]-[0088], [0864]-[0934], examples 4-13, 17-20, comparative examples 3-4, 8-9 & KR 10-2017-0132283 A & TW 201640227 A	1-5
X A	JP 4-338959 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 26 November 1992, paragraphs [0023]-[0029], example 1 (Family: none)	1-2, 5 3-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 October 2018 (12.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033892

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033892

<Continuation of Box No. III>

Document 1: WO 2016/181753 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 November 2016, paragraphs [0043], [0534]-[0599], examples 4-13, 17-20, comparative examples 3-4, 8-9 & US 2018/0087010 A1 paragraphs [0087]-[0088], [0864]-[0934], examples 4-13, 17-20, comparative examples 3-4, 8-9 & KR 10-2017-0132283 A & TW 201640227 A

Document 2: JP 4-338959 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 26 November 1992, paragraphs [0023]-[0029], example 1 (Family: none)

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-4

The invention in claims 1-2 of the present application lacks novelty in light of any of documents 1-2, and thus does not have a special technical feature. Therefore, claims 1-2 are classified as invention 1. Also, claims 3-4 are dependent directly or indirectly on claims 1-2, and thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 5

The invention in claim 5 of the present application shares, with claim 1 classified as invention 1, a common technical feature in which "one, or two or more treatments among ultraviolet exposure, plasma exposure, water contact, alkali contact, acid contact, hydrogen-peroxide contact, and ozone contact are performed on a surface of a substrate that contains a metallic element on at least one surface layer thereof". However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1-2, and thus cannot be considered a special technical feature. Also, since there are no other identical or corresponding special technical features between claim 5 and claim 1, claim 5 cannot be classified as invention 1. Therefore, claim 5 is classified as invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/16(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)n,
G03F7/039(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/16, H01L21/027, G03F7/11, G03F7/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/181753 A1（富士フイルム株式会社）2016.11.17, [0043], [0534] - [0599], 実施例4-13, 17-20, 比較例3-4, 8-9 & US 2018/0087010 A1 [0087]-[0088], [0864]-[0934], Examples4-13, 17-20, Comparative Examples3-4, 8-9 & KR 10-2017-0132283 A & TW 201640227 A	1-5
X A	JP 4-338959 A（大日本印刷株式会社）1992.11.26, [0023] - [0029], 実施例1（ファミリーなし）	1-2, 5 3-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

塚田 剛士

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

8359

文献 1 : WO 2016/181753 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 11. 17,
[0043], [0534] – [0599], 実施例 4 – 13, 17 – 20,
比較例 3 – 4, 8 – 9
& US 2018/0087010 A1 [0087]–[0088], [0864]–[0934],
Examples 4–13, 17–20, Comparative Examples 3–4, 8–9
& KR 10-2017-0132283 A & TW 201640227 A

文献 2 : JP 4-338959 A (大日本印刷株式会社) 1992. 11. 26,
[0023] – [0029], 実施例 1 (ファミリーなし)

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1 – 4

本願の請求項 1 – 2 に係る発明は、文献 1 – 2 のいずれかにより新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項 1 – 2 を発明 1 に区分する。また、請求項 3 – 4 は、請求項 1 – 2 に直接又は間接的に従属するため、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 5

本願の請求項 5 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と、「少なくとも一方の表層に金属元素を含有する基板の表面に対する紫外線の暴露、プラズマの暴露、水の接触、アルカリの接触、酸の接触、過酸化水素の接触及びオゾンの接触のうちの 1 又は 2 以上の処理を行う」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 – 2 の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項 5 と請求項 1 との間に、他の同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項 5 は発明 1 に区分できない。したがって、請求項 5 を発明 2 に区分する。

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。